WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Bürg

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6; B01D 53/86, B01J 21/16, 23/22, 23/30, 23/72

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/37749

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. Oktober 1997 (16.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01732

Αl

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. April 1997 (08.04.97)

(30) Prioritätsdaten:

96107619

9. April 1996 (09.04.96)

RU

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET-ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE). INSTITUT FOR KATALYSE [RU/RU]; pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 (RU).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOMOVA, Oksana Valentinovna [RU/RU]; Solotodolinskaja 29-222, Novosibirsk, 630090 (RU), SIMAKOV, Andrej Valerjevitsch [RU/RU]; ul. Utschenych 8-107, Novosibirsk, 630090 (RU). KIRTSCHANOV, Aleksandr Anatoljevitsch [RU/RU]; ul. Tereschkovoj 42-47, Novosibirsk, 630090 (RU). KULIKOVSKAJA, Nina Aleksandrovna [RU/RU]; ul. Russkaja 11-72, Novosibirak, 630058 (RU). SASONOVA, Natalja Nikolajevna [RU/RU]; pr. Morskoj 11-22, Novosibirsk, 630072 (RU), MARTSCHUK, Andrej Anatoljevitsch [RU/RU]; ul. Demakova 12-33, Novosibirsk, 630128 (RU). BARANNIK, Georgij Borisovitsch [RU/RU]; ul.

Urizkovo 37-56, Novosibirsk, 630004 (RU). HERDEN, Hansjörg [DE/DE]; Hügelstrasse 23, D-63110 Rodgau (DE). SAMANT, Gurudas [DE/DE]; Zur Schmiede I, D-35112 Fronhausen (DE). MAYER-SCHWINNING, Gernot [DE/DE]; In den Hessengärten 8, D - 61352 Bad Homburg (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AK-TIENGESELLSCHAFT; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE),
- (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, JP. KR, MX, NO, NZ, PL, SK, TR, UA, US, curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: CATALYST FOR REMOVING THE NITROGEN FROM GASES

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR ENTSTICKUNG VON GASEN

(57) Abstract

Catalysts with a high level of catalytic activity are used to remove the nitrogen from waste gases of industrial processes. To increase the mechanical strength of the catalysts, they consist of 2 to 12 wt.% of wollastonite and/or tremolite and one or a plurality of active constituents from the group of vanadium, copper and tungsten compounds with the result that, in each case calculateld as a metal, the catalyst contains up to 2 wt.% of metallic vanadium, up to 2 wt.% of metallic copper and up to 8 wt.% of metallic tungsten, the remainder being support material.

(57) Zusammenfassung

Zur Entstickung von Abgasen industrieller Prozesse werden Katalysatoren mit hoher katalytischer Aktivität benutzt. Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatoren bestehen diese aus 2 bis 12 Gew.- Wollastonit und/oder Tremolit und einer oder mehrerer aktiven Komponenten aus der Gruppe von Vanadium-, Kupfer- und Wolframverbindungen, so daß, jeweils umgerechnet auf Metall, der Katalysator der Gehalt an metallischem Vanadium bis 2 Gew.-%, der Gehalt an metallischem Kupfer bis 2 Gew.-%, und der Gehalt an metallischem Wolfram bis 8 Gew.-% enthält, Rest Trägermaterial.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AŁ.	Albanien	2.8	Spanien	LS	Lesotho	SE.	Siowenien
AM	Armenien	FI	Piosland	LT	Litanen	SK	Slowakei
AT	Outcrreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidichan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Mosaco	TD	Techad
BA	Bosnien-Herzegowine	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madaguiker	T3	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die chemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Torkel
BG	Bulgarien	HU	Ungara	ML	Mali	77	Trinidad und Tobago
ВJ	Beain	IE	Irland	MN	Mongolei	ÜA	Ultraine
BR	Brasilien	1L	krael	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belmus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Malion	MX	Mexiko	Vu	Amerika
C#	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenin	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuscland	ZW	Zimbabwa
CM	Kameron		Korea	PL.	Polen		GHHOEDITO
CN	China	KR	Republik Koren	PT	Portugal		
cu	Kuba	ΚZ	Kuuchstan	RO	Ruminica		
CZ	Techechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Rusaische Föderstion		
DE	Deutschland	ш	Liechtenstein	SD	Sudan		
ÞK	Dinemark	LK	Sri Laxka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	1. fberia	SG	Singapur		

der Katalysatoren durch die Erzeugung von Katalysatoren mit einer hohen spezifischen katalytischen Aktivität bei erhöhter mechanischer Festigkeit.

Bekannt ist ein Katalysator mit erhöhter mechanischer Festigkeit für SCR-Prozesse, der einen stabilen Träger auf Basis von Aerosilicogel und feuerfestem Ton und abwechselnd aufgetragene Schichten aus Titan- und Vanadiumoxid enthält (SU-A-18 39 632). Die Mängel dieses Katalysators liegen in der komplizierten Technologie des schichtweisen Auftragens der Titan- und Vanadiumoxide, der Abwasseraufbereitung und der betrieblichen Schwierigkeiten bei Abgasen mit hohem Ruß- und Aschegehalt aufgrund des abrasiven Abtrags der aktiven Schicht des Katalysators.

Bekannt ist ein Katalysator, der eine Kombination eines titanhaltigen Trägers und aktiver Komponenten von Oxiden von Übergangsmetallen und Ton mit Teilchengrößen von 100 bis 500 μ m bei einem Massenverhältnis titanhaltige Träger zu Ton von 4,5 bis 1,1 (RU-A-20 24 304) darstellt. Mangel dieses Katalysators ist die Verringerung der mechanischen Festigkeit in feuchten Medien durch das Aufblähen des Tons.

Bekannt ist eine Methode zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Katalysators durch Zugabe von Aluminiumsilikatund Tonerdefasern in die zu extrudierende Masse (EP-A-O 375 391). Zu den Bestandteilen des Katalysators gehören Titanoxid und das Oxid eines der Elemente, wie Vanadium, Molybdän und/oder Wolfram sowie anorganische Fasern, wobei der Raum zwischen den Fasern mit den genannten Katalysatorgemischen gefüllt ist. Das Massenverhältnis Katalysatorgemisch zu Fasern liegt unter 3. Nachteile dieses

Katalysators sind die Verdünnung der aktiven Komponente und folglich die Verringerung der Aktivität des Katalysators sowie die begrenzten Möglichkeiten zur Fertigung von verschiedenen Katalysatorgeometrien.

Am nächsten in bezug auf den technischen Gehalt und das erzielbare Ergebnis kommt dem angemeldungsgemäßen Katalysator ein Katalysator, der mindestens 1 bis 2 Gew.-% der Oxidgruppen von Cu, Ni, Co, und V, 7 bis 8 Gew.-% WO3, 15 Gew.-% Ton und als Rest Trägermaterial auf TiO,-Basis enthält. Der Katalysator wird in Blöcken mit einem Querschnitt von 150 mm x 150 mm, Zellenabmesungen von 7 mm x 7 mm und einer Zwischenwanddicke von 1,5 mm hergestellt. Die spezifische Oberfläche des hergestellten Katalysators beträgt 10 bis 150 m^2/g bei einem Porenvolumen von 0,2 bis 0,6 cm³/g. Der Umwandlungsfaktor der NO_x liegt bei Temperaturen von 350 bis 380°C bei höchstens 89 % (US-A-42 94 806). Wesentlicher Nachteil des genannten Katalysators ist seine niedrige mechanische Festigkeit, weshalb sein Betrieb ohne zusätzliche Maßnahmen nicht möglich ist. Es wird vorgeschlagen, die Stirnseite der Blöcke mit einem glashaltigen Überzug auf Glasurbasis zu beschichten. Zusätzlich wird vor der Frontbeschichtung des Katalysators ein Metallgitter angebracht, das entsprechend den Querschnittsabmessungen des Katalysators gestanzt ist. Zu den Nachteilen des Prototyps gehört der hohe Energieaufwand und die Mehrstufigkeit des Fertigungsprozesses, wie zusätzliche Herstellung des Glasurwerkstoffes, das Auftragen auf eine vorgegebene Tiefe der Stirnseiten des Katalysators mit anschließender Wärmebehandlung sowie die blockweise Herstellung von keramischen Schutzschichten und metallischen Gittern.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Katalysators zur Reinigung von Abgasen mit erhöhter mechanischer Festigkeit bei Beibehaltung einer hohen katalytischen Aktivität.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch einen Katalysator, bestehend aus

2 bis 12 Gew.-% Wollastonit und/oder Tremolit und einer oder mehreren aktiven Komponenten aus der Gruppe von Vanadium-, Kupfer- und Wolframverbindungen, so daß, jeweils umgerechnet auf Metall, der Katalysator

bis 2 Gew.-% Vanadium

bis 2 Gew.-% Kupfer und

bis 8 Gew.-% Wolfram enthält,

Rest Trägermaterial

Für die Herstellung des Katalysators wird als thermostabiles Fasermaterial Wollastonit und/oder Tremolit eingesetzt, das eine Armierungswirkung entwickelt und damit zur Verfestigung des Katalysators führt und die Erhöhung des Anteils der dem Transport dienenden Makroporen mit Abmessungen über 10000 Å begünstigt. Wollastonit ist ein Mineral der Klasse der Kettensilikate mit der Formel Ca, [Si,O,] und wird bei der Metamorphose von Kalksteinen gebildet. Tremolit ist ein Mineral der Klasse der Kettensilikate der Gruppe der monoklinen Amphibole mit der Formel [Ca,Mg,[Si,O,1](OH),].

Der erfindungsgemäße Katalysator weist im Vergleich mit bekannten Katalysatoren eine erhöhte mechanische Festigkeit und hohe katalytische Aktivität auf.

Der Fertigungsprozeß des Katalysators umfaßt folgende Stadien:

- Mischung der schüttfähigen Ausgangskomponenten:
 Titandioxid, Wollastonit und/oder Tremolit, mit oder ohne
 Zusatz von Wolframoxid, Ton und Glasfasern
- Zusatz von Kupfer- und/oder Vanadiumsalzen in wäßriger
 Lösung
- Langzeitmischung der erhaltenen Masse unter Zusatz von organischen Plastifikatoren und Wasser
- Extrusion oder Formgebung der Katalysatormasse
- Vortrocknen, Trocknen, Glühen

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden Wollastonit- und Tremolitpulver natürlicher Herkunft mit Teilchenabmessungen von 10 bis 100 μm eingesetzt.

Die Eigenschaften der Katalysatoren und Ergebnisse ihrer Prüfung sind in der Tabelle aufgeführt. Der Gehalt an aktiven Kupfer- und/oder Vanadium-Komponenten und/oder Wolfram-Komponenten ist umgerechnet auf den Metallgehalt angegeben.

PCT/EP97/01732 WO 97/37749 6

Vorzugsweise beträgt der Vanadium-Gehalt 0,16 bis 1 Gew.-%, der Kupfer-Gehalt 0,2 bis 2 Gew.-% und der Wolfram-Gehalt 4 bis 8 Gew.-%.

Der Katalysator hat vorzugsweise folgende Zusammensetzung:

Vanadium

0,16 bis 1.0 Gew.-%

Kupfer

0,2 bis 1,8 Gew.-%

Wolfram

6 bis 8 Gew.-%

Tremolit und/oder Wollastonit 2 bis 12 Gew. -%

Rest Trägermaterial

Das Trägermaterial besteht aus Titandioxid, vorzugsweise der Modifikation Anatas.

Der erfindungsgemäße Katalysator enthält zusätzlich Glasfasern in einer Menge von bis zu 5 % und/oder Ton in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% und/oder Eisen in einer Menge von bis zu 2 Gew. - %.

Gegebenenfalls kann der Katalysator noch bis zu 0,5 Gew.-% Niob enthalten.

Der Anteil des Katalysators an Makroporen mit Abmessungen von über 10000 Å beträgt wenigstens 23 Gew.-%.

Gemäß der Erfindung liegt der Katalysator in Form von Kugeln, Sternen, Sätteln, Ringen, Aggregaten, Waben oder Pellets vor.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert. In der nachfolgenden Tabelle sind die Zusammensetzung (in Gew.-%) des zugesetzten aktiven Komponenten, umgerechnet auf den Metallgehalt, die Gehalte an Tremolit, Wollastonit, Ton und Glasfasern angegeben und die Anteile an Makroporen als rel. Einheit, die Festigkeit der Katalysatormasse sowie die Ergebnisse der NO_x -Umsatzes dargestellt.

In den Beispielen 1 bis 4 wurden TiO, in Anatas-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von 15 $\mathfrak{m}^2/\mathfrak{g}$ bei einem Porenvolumen von 0,34 ml/g eingesetzt, das durch Dampfphasenhydrolyse von Titanchlorid gewonnen wurde.

Beispiel 1

In einem Z-förmigen Mischer werden 9,38 kg TiO₂, 0,5 kg WO, gemischt und weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,298 kg VOSO₄ · 3 H₂O in 1,5 l Wasser) hinzugefügt. Für die Ausbildung der erforderlichen Formungseigenschaften wird eine Lösung von Polyäthylenoxid (PEO) (0,1 kg PEO in 1 l H₂O) hinzugegeben. Die Komponenten werden eine Stunde lang bis zur Erzielung einer homogenen plastischen Masse sorgfältig gemischt.

Aus der erhaltenen Masse werden auf Laboranlagen kleinzellige Modellblöcke mit einem Durchmesser von 10 mm, einem Kanalquerschnitt von 1,2 mm x 1,2 mm, einer Wanddicke 0,4 mm und Blöcke mit einem Querschnitt von 24 mm x 24 mm, einem Kanalquerschnitt von 6 mm x 6 mm, einer Wanddicke von 1,5 mm sowie Ringe mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem Innendurchmesser von 2 mm zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit extrudiert. Auf einer Vakuumschneckenpresse werden Blöcke mit Wabenstruktur in Form eines quadratischen Prismas mit einem Querschnitt von 75 mm x

75 mm oder 150 mm x 150 mm und Kanalabmessungen von 2 mm x 2 mm und 5,6 mm x 5,6 mm, Wanddicken von 0,8 bis 1,4 mm und einer Blocklänge von 150 bis 500 mm extrudiert. Die Katalysatoren werden vorgetrocknet, getrocknet und an Luft unter ständiger Temperaturerhöhung bis 500°C mit Zwangszirkulation des Wärmeträgers durch die Kanāle thermisch behandelt und 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 500°C gehalten.

Beispiel 2

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,68 kg TiO₂, 1 kg WO₃ und 0,2 kg Tremolit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,298 kg VOSO₄ · 3 H₂O in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 0,96 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,58 TiO₂, O, 1 kg WO₃ und 1,2 kg Tremolit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,298 kg VOSO₄ · 3 H₂O in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 0,96 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 4

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,21 kg TiO₂, 0,45 kg Tremolit und 0,18 kg Wollastonit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,383 kg VOSO₄ · 3 H₂O in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,09 kg PEO in 0,74 l H_2O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 5

Für die Herstellung des Katalysators wurde ein Träger verwendet, der im wesentlichen aus TiO₂ (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von 132 m²/g bei einem Porenvolumen von 0,42 ml/g besteht, das durch Hydrolyse von Titanylsulfat gewonnen wurde.

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,24 kg TiO, und 1 kg Wollastonit gemischt, weiter eine Kupfernitratlösung (0,759 kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$), sowie die Lösung von Polyāthylenoxid (0,1 kg PEO in 1,3 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

In den Beispielen 6 bis 10 (außer Beispiel 8) wurde ein Träger verwendet, der im wesentlichen aus TiO₂ (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von 190 bis 200 m²/g bei einem Porenvolumen von 0,5 bis 0,6 ml/g besteht, das durch Hydrolyse von Titanchlorid gewonnen wurde und unterschiedliche Vanadiumanteile als Beimengung enthält.

Beispiel 6

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,83 kg $\text{TiO}_2\text{-Träger}$ mit 0,34 Gew.-% Vanadium und 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,427 kg CuSO_4 · 5 H2O in 2 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1,8 l H₂O) hinzugefügt. Die folgende Prozedur zur Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 7

In einem Z-förmigen Mischer werden $8.1\ kg\ TiO_3$ -Träger mit $0.86\ Gew.-\%$ Vanadium, $1\ kg$ Wolframoxid und $0.9\ kg$ Tremolit gemischt, und weiter die Lösung von Polyäthylenoxid $(0.1\ kg$ PEO in $3.6\ l\ H_2O)$ hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 9

In einem Z-förmigen Mischer werden $8,05\ kg\ TiO_2$ -Träger mit $0,37\ Gew.-$ % Vanadium, $0,5\ kg\ Tremolit\ und\ 1\ kg\ Ton\ gemischt,$ weiter eine Kupfersulfatlösung $(0,699\ kg\ CuSO_4\cdot 5\ H_2O\ in\ 2,5\ l$ Wasser) sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid $(0,1\ kg\ PEO\ in\ 1\ H_2O)$ hinzugefügt.Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 10

In einem Z-förmigen Mischer werden 7,25 kg TiO₂-Träger mit 0,22 Gew.-% Vanadium, 1 kg Wolframoxid, 0,5 kg Tremolit, 0,7 kg Ton und 0,5 kg Mullit-Tonerdefasern gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,078 kg CuSO₄ · 5 H2O in 2,5 1 Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PRO in 1,2 1 H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Für die Herstellung der Katalysatoren nach Beispiel 8 und 11 wurde ein Träger verwendet, der im wesentlichen TiO₂ (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von 74 m²/g bei einem Porenvolumen von 0,36 ml/g enthält und durch Hydrolyse von Titanylsulfat gewonnen wurde.

Beispiel 8

In einem Z-förmigen Mischer werden 7,96 kg TiO₂-Träger, 1 kg Wolframoxid, 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Kupfernitratlösung (0,416 kg Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1 1 H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 11

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,08 kg TiO_2 -Träger, 0,5 kg Tremolit, 0,7 kg Ton und 0,5 kg Mullit-Tonerdefasern gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,350 kg CuSO, \cdot 5 H₂O in 1 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1,5 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 12

In einem Z-fömigen Mischer werden 9,07 kg TiO₂-Träger und 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,067 kg VOSO₄ · 3 H₂O in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 13

In einem Z-förmigen Mischer werden 9,05 kg TiO₂-Träger und 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,078 kg CuSO₄ · 5 H₂O in 1,1 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyāthylenoxid (0,1 kg PEO in 1 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

<u>Beispiel 14</u> (entsprechend Prototyp)

Gleichzeitig werden die Katalysatorkomponenten gemischt:

2 Teile Ammoniummetavanadat, 8 Teile Ammoniumparawolframat, 100 Teile Titanoxid, 15 Teile Ton, 2 Teile Polyäthylenoxid, 20 Teile Polyäthylenglykol und 50 Teile Wasser. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Die katalytischen Eigenschaften der Musterkatalysatoren werden auf einer Durchflußanlage mit einem Gasgemisch NO_x - 0.05 Vol.-%, NH_1 - 0.05 Vol.-% und O_2 - 0.5 Vol.-% untersucht. Die Volumengeschwindigkeit beträgt 27000 h⁻¹. Die Gasanalyse wird chromatographisch vorgenommen. Der Umwandlungskoeffizient des NO_x wird nach folgender Formel bestimmt:

 $C(NO) \circ - C(NO)$

X NO = ---- x 100 %

C(NO) o

Die Prüfung wird im Temperaturbereich von 225 bis 400°C vorgenommen.

Zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit wird die Masse als Ring mit einer Höhe, die gleich dem Außendurchmesser ist, extrudiert und danach in Querrichtung bis zur Zerstörung zusammengepreßt. Die Prüfung besteht in der Messung der Zerstörungskraft, die auf den Ring wirkt, zwischen zwei parallelen Platten (Gerät MP-9S). Die Festigkeit des

Katalysators wird in Kilogramm pro Quadratzentimeter angegeben und nach folgender Formel berechnet:

 $N \cdot A$

 $P_0 = \cdots$

S

Hierin sind:

N - die Anzeige des Gerätes in Teilstrichen

A - Kalibrierfaktor in kg/Teilstrich

S - Ringquerschnitt in cm2.

Die Porenstruktur wurde durch Hg-Porometrie mit dem Gerät Porosiger-9300 bestimmt.

Wie aus den angeführten Beispielen folgt, liegt der optimale Gehalt an Tremolit und/oder Wollastonit im Bereich von 2 bis 12 Gew.-% (Beispiele 1 bis 3). Ein Gehalt an Tremolit und/oder Wollastonit unter 2 Gew.-% ist unzureichend für die Erzielung einer hohen mechanischen Festigkeit. Die Erhöhung dieses Gehalts auf mehr als 12 Gew.-% verschlechtert signifikant die Plastizitätseigenschaften der zu formenden Masse. Die Einführung von Tremolit und/oder Wollastonit in die Katalysatormasse gewährleistet ihre ausgezeichnete Formbarkeit und die hohe mechanische Festigkeit des Katalysators. Das ermöglicht die Herstellung des Katalysators ohne Einsatz von Glasfasern, Ton und teuren organischen Plastifikatoren (Beispiel 5). Gleichzeitig erhöht der Einsatz von Tremolit und Wollastonit den Anteil der gastransportierenden Makroporen (10000 Å) unter Beibehaltung der hohen mechanischen Festigkeit (Beispiel 2).

Möglich ist die Herstellung von Katalysatoren mit geringem Anteil der aktiven Komponente (Beispiele 10, 13, 14).

Auf diese Weise verfügt der vorgeschlagene Katalysator über eine hohe mechanische Festigkeit und Aktivität in SCR-Prozessen von Stickoxiden durch Ammoniak.

Φ	
ď	
۵	
Œ	
_	

7749									1	5					
Umsatz NO ***) Vol. %	87	88	85	89	87			87	98	88	86	98	20 3	/4	162
Festigkeit kg/cm²	0,7	3,4	8,7	8,1	8.5	0 8	5 7	2,1	ρ	9,1	12,3	8,1	80 1	o, 1	3,5
Antell Nakroporen ref. Einn.")	18	23	35	30	33	30	24		35	17	67	87 87	31	100	12
Glasfasem Gew%	1		,	1	Į	ŧ				u	נו	0			I
Ton Gew%	I		ß	1	ı				101	2	7	- 1		4	2
Wollastonit Gew K	1			2	10	1	1		1		1	1	1	1	
Tramalit Gew%	1 0	7	71	c	2	6	6	6	5	5	5	6	6		1
Raispiele.	- 6	2	2	7	9	9	7	8	6	10	-	12	13	14.4)	

*) - Poren > 10000 A
**) - Beispiel nach Prototyp
***) - Umwandlung NO bei 350°C

Patentansprüche

- 1. Katalysator zur Entstickung von Abgasen, zusammengesetzt aus
 - 2 bis 12 Gew.-% Wollastonit und/oder Tremolit und einer oder mehreren aktiven Komponenten aus der Gruppe von Vanadium-, Kupfer- und Wolframverbindungen, so daß, jeweils umgerechnet auf Metall, der Katalysator

bis 2 Gew.-% Vanadium, bis 2 Gew.-% Kupfer und bis 8 Gew.-% Wolfram enthält, Rest Trägermaterial

- Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Titandioxid, vorzugsweise der Modifikation Anatas, besteht.
- 3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Vanadium-Gehalt von 0,16 bis 1 Gew.-%.
- 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Kupfer-Gehalt von 0,2 bis 2 Gew.-%
- 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Wolfram-Gehalt von 4 bis 8 Gew.-%.

- Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch
 - 2 bis 12 % Wollastonit und/oder Tremolit, einen Vanadium-Gehalt von 0,16 bis 1 %, einen Kupfer-Gehalt von 0,2 bis 1,8 Gew.-%, einen Wolfram-Gehalt von 6 bis 8 Gew.-%, Rest Trägermaterial
- 7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Glasfasern in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%.
- 8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Ton in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%
- 9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Niob in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-%.
- 10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Makroporen mit Abmessungen über 10000 Å wenigstens 23 Gew.-% beträgt.
- 11. Kalatysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit und Tremolit eine Teilchengröße von 10 bis 100 μm besitzen.

- 12. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß dieser in Form von Kugeln, Sternen, Sätteln, Ringen, Aggregaten, Waben oder Pellets vorliegt.
- 13. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Enfernung bzw. Oxidation von Schadstoffen, insbesondere Dioxinen, Furanen, PAK, PCB, PAH und anderen Kohlenstoffverbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/01732

1 ===			PCT/EP 97/01732
IPC 6	SSIFICATION OF SURJECT MATTER B01D53/86 B01J21/16 B01J	23/22 B01J23/	30 B01J23/72
According	g to International Patent Classification (IPC) or to both national	l classification and IPC	
B. FIELD	DS SEARCHED		
IPE 0			
DOCUMENT	lation searched other than manumum documentation to the exten	t that such documents are inclu	ided in the fields searched
Electronic	data hase consulted during the international search (name of de	ita base and, where practical, p	earch terms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 294 806 A (ABE KAZUNOBU E October 1981 cited in the application see example 1	T AL) 13	1-8
Y	DE 26 03 161 A (MATSUSHITA ELE LTD) 5 August 1976 see table V	CTRIC IND CO	1-8
A	OE 34 33 197 A (SAKAI CHEMICAL CO) 28 March 1985 see the whole document	INDUSTRY	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24 & JP 04 074530 A (CHIYODA CORI 1992, see abstract	June 1992 ²), 9 March	1-12
	zes gnztigci		
		-/	
X Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.		ibers are listed in annex.
docume consider consider defling di documen which is citation documen documen	of which may throw doubts on priority claim(s) or i cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) It referring to an oral disclosure, use, exhibition or	of printy date and in cited in understand the investion of particular cannot be considered a involve an inventive at cannot be considered a document of particular cannot be considered a document is combined ments, such combinate in the art.	ted after the international filing date of in conflict with the application but a particular or theory underlying the selevance; the claimed invention novel or cannot be considered to ap when the document is taken alone relevance; the claimed invention or involve an inventive step when the with one or more other such document being obvious to a person skilled
	ctual completion of the international search	'&' document member of ti	
	July 1997	B C	nternational search report 0 1.08.97
me and ma	uling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Authorized officer	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Persichini	1, €

2

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/01732

		PCT/EP 97/01732
	uon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24 June 1992 & JP 04 074531 A (CHIYODA CORP), 9 March 1992, see abstract	1-12
		·
	÷	

2

Form PCT/ISA/218 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 97/01732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4294806 A	13-10-81	NONE	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
DE 2603161 A	05-08-76	JP 996783 C JP 51087186 A JP 54030398 B AU 502340 B AU 1054276 A CA 1065833 A FR 2299081 A GB 1495101 A US 4065406 A	20-05-80 30-07-76 29-09-79 19-07-79 28-07-77 06-11-79 27-08-76 14-12-77 27-12-77
DE 3433197 A	28-03-85	US 4520124 A	28-05-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01732

A KIAS	SECURIOR DE ANNE DINGERIA	PU / EI	P 97/01732
IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B01D53/86 B01J21/16 B01J2	3/22 B01J23/30 (301J23/72
Nach der !	nternationalen Patentklasssfikation (IPK) oder nach der nationale	en Klassifikation und der IPK	
B. RECH	erchierte cebiete		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationisystem und Klassifikationis B010 B01J	symbole)	
Recherchie	rte aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichunge	n, soweit diese unter die rechercherten (Gebiete fallen
Während de	er internationalen Reckerche konsultierte elektronische Datenhan	k (Name der Datenbank und evil, verwe	ndete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone*	Bezaichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter An	ngabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
γ	US 4 294 806 A (ABE KAZUNOBU ET 13.Oktober 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1	AL)	1-8
Υ	DE 26 03 161 A (MATSUSHITA ELEC LTD) 5.August 1976 siehe Tabelle V	TRIC IND CO	1-8
A	DE 34 33 197 A (SAKAI CHEMICAL) CO) 28.März 1985 siehe das ganze Dokument	INDUSTRY	1-12
4	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24.3 & JP 04 074530 A (CHIYODA CORP) 1992, siehe Zusammenfassung	Juni 1992), 9.März	1-12
	•••	-/	
414.44	Marian	X Sinhe Anhang Patentfamilie	
Veröffen aber nich äbteres D Anmeld Veröffen scheinen anderen soll oder autgefüh Veröffen veröffen dem beu	dichung, die nich auf eine mündliche Offenhauung, utzung, eine Ausstellung oder andere Mafinahmen bezieht lichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach aspruchten Prioristischum veröffendicht worden ist	"T Spätere Veröffentlichung, die nach oder dem Prioritätedatum veröffen Anneldung nicht kollidiert, sonder Erfindung zugnudeliegenden Prioritäteng von besonderer Bekann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bekann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bekann nicht als auf erfinderischer Täwerden, wenn die Veröffentlichung ureöffentlichungen dieser Kategong Veröffentlichungen dieser Kategong diese Verbindung für einen Fachnungen dieser Verbindung die Mitglied derse	um worden ist und mit der nur zum Verständigt des der upe oder der ihr zugrundeliegende indichung nicht als neu oder auf etrachtet worden ideutung die beamtpruchte Erfind ligkeit berahend betrachtet mit einer oder mehreren anderen e in Verbindung gebracht wird un um nachelierend ist
itum des Ab	schlusses der internationalen Recherche Juli 1997	Absendedatum des internationalen	
	stanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europaiisches Patentarus, P.R. 5118 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Persichini, C	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktonzeichen
PCT/EP 97/01732

	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
tegorie"	Bezeichnung der Veröffendlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspeuch Nr.			
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24.Juni 1992 & JP 04 074531 A (CHIYODA CORP), 9.März 1992, siehe Zusammenfassung	1-12			
:					
	·				

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Enternationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01732

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitg lied (er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 4294806 A	13-10-81	KEINE		
DE 2603161 A	05-08-76	JP 996783 C JP 51087186 A JP 54030398 B AU 502340 B AU 1054276 A CA 1065833 A FR 2299081 A GB 1495101 A US 4065406 A	20-05-80 30-07-76 29-09-79 19-07-79 28-07-77 06-11-79 27-08-76 14-12-77 27-12-77	
DE 3433197 A	28-93-85	US 4520124 A	28-05-85	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhung Patenthemilia)[Juli 1992]